

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-094470

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

B29C 41/28
B29C 41/52
C08J 5/18
G02B 5/30
// B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:10

(21)Application number : 2001-295567

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.09.2001

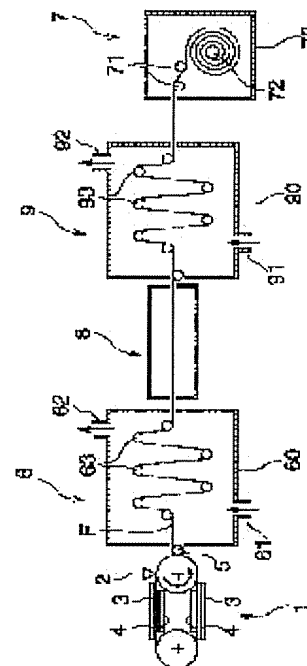
(72)Inventor : NAGASHIMA KATSUSUKE

(54) METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE ESTER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a cellulose ester film capable of controlling optical characteristics, dimensional stability and planavity of the cellulose ester film of a final product.

SOLUTION: The method for manufacturing the cellulose ester film comprises the steps of forming the film F by casting a cellulose ester dope on a support 1, releasing the film F from the support 1, they drying the film, and manufacturing the film by a solution casting film forming process for winding the dried film F. At the stage from releasing the film F from the support 1, to the winding of the film, relations of $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ and $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ are satisfied, wherein MD is the degree of shrinkage (%) of a conveying direction of the film F and TD is the degree of shrinkage (%) of a width direction of the film F.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-94470
(P2003-94470A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	2 H 0 4 9
41/52		41/52	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 4 F 2 0 5
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-295567(P2001-295567)

(22)出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 長嶋 克祐

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番3

コニカ株式会社内

(74)代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助 (外1名)

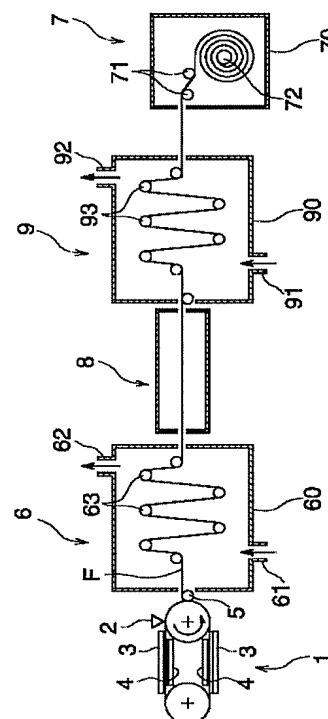
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースエステルフィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 最終製品であるセルロースエステルフィルムの光学特性、寸法安定性、および平面性をコントロールしうるセルロースエステルフィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 セルロースエステルのドープを支持体1上に流延してフィルムFを形成し、このフィルムFを支持体1から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムFを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法である。フィルムFを支持体1から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムFの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ でかつ $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ なる関係を満たす。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエステルの一ドープを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、

フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ なる関係を満たすことを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 2】 セルロースエステルの一ドープを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、

フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ なる関係を満たすことを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 3】 セルロースエステルの一ドープを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、

フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ でかつ $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ なる関係を満たすことを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 4】 $TD \geq -4\%$ でかつ $MD \leq -1\%$ なる関係を満たす請求項 3 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 5】 フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階の残留溶媒量が 30 質量%以下の領域におけるフィルムの搬送方向の伸縮率をMD1とすると、 $MD1 \leq -1\%$ とする請求項 3 または 4 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 6】 フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階においてフィルムを幅方向に延伸する工程を少なくとも 1 つ含んでおり、フィルムを支持体から剥離した後最初に幅方向に延伸するまでの領域におけるフィルムの幅方向の伸縮率をTD1とすると、 $TD1 \geq -6\%$ とする請求項 3、4 または 5 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 7】 フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階において、フィルムを幅方向に延伸する工程を少なくとも 1 つ含んでおり、この延伸工程でのフィ

ルムの幅方向の延伸率を 5%以下とする請求項 3～6 のうちのいずれかに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のうちのいずれかに記載の方法により製造されたセルロースエステルフィルム。

【請求項 9】 請求項 8 記載のセルロースエステルフィルムからなる保護膜を有する偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、たとえば液晶画像表示装置の偏光板保護膜および光学補償フィルム等に用いられる光学用のセルロースエステルフィルムを製造するのに適用されるフィルムの製造方法および装置に関する。

【0002】 この明細書において、流延されたドープがエンドレスベルト上で乾燥され、エンドレスベルトから剥離しうるドープ膜の状態となつて以後のものを「フィルム」と称するものとする。

【0003】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 液晶画像表示装置は、低電圧かつ低消費電力で IC 回路への直結が可能であり、しかも薄型化が可能であるから、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ等の表示装置として広く使用されている。ところで、この液晶画像表示装置の基本的な構成は、液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。偏光板は、一定方向の偏波面の光だけを通すので、液晶画像表示装置においては、偏光板は、電界による配向の変化を可視化させる重要な役割を担っており、偏光板の性能によって液晶画像表示装置の性能が大きく左右される。

【0004】 偏光板の一般的な構成は、たとえばアルカリ鹼化して一軸延伸されかつヨウ素染色されたポリビニルアルコールフィルムからなる偏光膜の片面または両面に、セルローストリアセテートフィルムやセルロースアセテートプロピオネートフィルム等のセルロースエステルフィルムからなる保護膜が、ポリビニルアルコールのような粘着剤を介して貼り合わせられたものである。

【0005】 このようなセルロースエステルフィルムは、一般に、溶液流延製膜法により製造されている。

【0006】 すなわち、セルロースエステルの一ドープを、ダイにより、表面に鏡面処理が施されたエンドレスベルト上に流延し、エンドレスベルトがほぼ 1 周する間に、流延されたドープを乾燥させることによりフィルムを形成するとともに、このフィルムを剥離ロールにより剥離し、剥離されたフィルムを加熱乾燥装置において加熱乾燥し、この乾燥させられたフィルムを巻取ロールに巻き取ることにより、セルロースエステルフィルムが製造されている。

【0007】 このようなセルロースエステルフィルムの製造方法においては、フィルムを支持体から剥離した後

10

20

30

40

50

巻き取るまでの段階における搬送条件および乾燥条件によって、最終製品であるセルロースエステルフィルムの光学特性、寸法安定性、平面性などが異なったものになることが判明している。すなわち、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階において、フィルムは溶媒の蒸発に伴って収縮するが、搬送方向には搬送張力が加わっているため、フィルムの搬送方向と幅方向とでは伸縮率が異なる。ところで、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階における乾燥中にフィルムに作用する力によって、最終製品であるセルロースエステルフィルムの分子配向状態が決定されるが、上記伸縮率が搬送方向と幅方向とで異なると、最終製品であるセルロースエステルフィルムにおいては、フィルムの搬送方向および幅方向のいずれの方向の分子配向状態が異なることにより、両方向での光の屈折率が大きく異なってしまう、面内レターデーションR0が大きく、たとえば $R0 > 2\text{nm}$ となって、必要とされる偏光板の変更性能が得られないという問題がある。なお、面内レターデーションR0は次の式で表される。

【0008】 $R0 \equiv (n_x - n_y) \times \text{フィルム厚}$

ここで、 n_x ：面内光学的遅相軸方向の屈折率、 n_y ：面内光学的遅相軸と直交する方向の屈折率である。

【0009】また、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階におけるフィルムの搬送方向および幅方向のトータルの伸縮率が大きくなると、最終製品であるセルロースエステルフィルムの厚さ方向の屈折率 n_z

が大きくなって深さ方向レターデーション R_t が小さく、たとえば厚さ $80\mu\text{m}$ のフィルムで $R_t < 50\text{nm}$ となり、所望の光学特性が得られないという問題がある。逆に、フィルムの搬送方向および幅方向のトータルの伸縮率が小さくなると、 n_z が小さくなって深さ方向のレターデーション R_t が大きくなり、たとえば厚さ $80\mu\text{m}$ のフィルムで $R_t > 60\text{nm}$ となり、所望の光学特性が得られない。なお、深さ方向レターデーション R_t は次の式で表される。

【0010】

$R_t \equiv \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times \text{フィルム厚}$

また、最終製品であるセルロースエステルフィルムを高湿、高湿の環境に放置すると、フィルムの寸法が変化し、偏光板の保護膜として使用した場合、偏光子と液晶パネルとの間に浮きが生じて白抜けなどの故障の原因となってしまうという問題がある。

【0011】さらに、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階におけるフィルムの幅方向の伸縮量が、最終製品であるセルロースエステルフィルムの搬送*

$MD \equiv (\text{巻取時点でのフィルム搬送速度} / \text{支持体上でのフィルム搬送速度} - 1)$

$\times 100 [\%] \quad \dots(a)$

$TD \equiv (\text{巻取時点でのフィルム幅} / \text{支持体からの剥離直前のフィルム幅} - 1) \times$

$100 [\%] \quad \dots(b)$

また、請求項1の発明において、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$

* 方向の厚さのむら、すなわち平面性に影響を及ぼすことが判明している。そして、最終製品であるセルロースエステルフィルムの上記平面性を向上させるために、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階において、フィルムを幅方向に延伸する方法が知られている（特開昭62-46626号公報参照）。しかしながら、この方法においても、フィルムを支持体から剥離してから延伸するまでの間の幅方向の伸縮量が大きいと、平面性向上の効果が得られないという問題がある。しかも、フィルムを幅方向に延伸するさいの延伸率が大きくなりすぎると、最終製品であるセルロースエステルフィルムの分子配向軸（光学的遅相軸）が、フィルムの幅方向でばらつくという問題がある。この発明の目的は、上記問題を解決し、最終製品であるセルロースエステルフィルムの光学特性、寸法安定性、および平面性をコントロールするセルロースエステルフィルムの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、最終製品であるセルロースエステルフィルムの面内レターデーションR0は、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階におけるフィルムの搬送方向および幅方向の伸縮率の差の影響を受けること、最終製品であるセルロースエステルフィルムの深さ方向レターデーション R_t は、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階における搬送方向および幅方向の伸縮率の和の影響を受けること、これらの伸縮率の差や和を適切な範囲にすることにより、光学特性、寸法安定性および平面性を向上させることを見出した。

【0013】この発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

【0014】請求項1の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルのドープを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとするとき、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ なる関係を満たすことを特徴とするものである。

【0015】請求項1の発明において、MDおよびTDはそれぞれ次の式で表される。

【0016】

とするのは、最終製品であるセルロースエステルフィル

ムの平面内における光学的遅相軸方向の屈折率 (n_x) とこれと直交する方向の屈折率 (n_y) との差を小さくして、面内レターデーション R_0 を小さく、たとえば 2 nm 以下とし、これにより偏光性能を向上させるためである。MD-TD が上記範囲外にあれば、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向および幅方向の伸縮率の差が大きくなり、その結果最終製品であるセルロースエステルフィルムの搬送方向および幅方向の分子配向状態が大きく異なったものとなって上記屈折率 (n_x) と (n_y) の差が大きくなり、面内レターデーション R_0 が大きくなる。

【0017】請求項2の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルのドーブを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-6\% \leq MD+TD \leq 6\%$ なる関係を満たすことを特徴とするものである。請求項2の発明におけるMDおよびTDもそれぞれ上記式(a)および(b)で表される。

【0018】請求項2の発明において、 $-6\% \leq MD+TD \leq 6\%$ とするのは、最終製品であるセルロースエステルフィルムの厚さ方向の光の屈折率を小さくして深さ方向レターデーション R_t を大きくし、これにより所望の光学特性を得るためである。MD+TD > 6% であれば、最終製品であるセルロースエステルフィルムの厚さ方向の屈折率 n_z が大きくなって深さ方向レターデーション R_t が小さく、たとえば厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムで $R_t < 50\text{ nm}$ となり、逆に、MD+TD < -6% であれば、最終製品であるセルロースエステルフィルムの厚さ方向の屈折率 n_z が小さくなって深さ方向のレターデーション R_t が大きく、たとえば厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムで $R_t > 60\text{ nm}$ となり、いずれの場合も所望の光学特性を得ることができない。

【0019】請求項3の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルのドーブを支持体上に流延してフィルムを形成し、このフィルムを支持体から剥離した後乾燥させ、この乾燥させられたフ*

MD1 \equiv (巻取時点でのフィルム搬送速度 / 残留溶媒量が 30 質量%の時点での

フィルム搬送速度 - 1) $\times 100$ [%]

請求項5の発明において、残留溶媒量が 30 質量%以下の領域におけるフィルムの搬送方向の伸縮率をMD1とすると、MD1 $\leq -1\%$ にするのは、最終製品であるセルロースエステルフィルムの寸法安定性を向上させるためである。支持体から剥離されたフィルムの乾燥は、残留溶媒量が 30 質量%を越える領域では比較的低温 (80°C 以下) で行われ、残留溶媒量が 30 質量%以下の領

* フィルムを巻き取る溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法であって、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、フィルムの搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD-TD \leq 4\%$ かつ $-6\% \leq MD+TD \leq 6\%$ なる関係を満たすことを特徴とするものである。請求項3の発明におけるMDおよびTDも上記式(a)および(b)で表される。

【0020】請求項3の発明において、 $4\% \leq MD-TD \leq 4\%$ かつ $-6\% \leq MD+TD \leq 6\%$ とする理由は、請求項1および2の発明の場合と同様であり、請求項3の発明によれば、偏光性能を向上させることができるとともに、所望の光学特性を得ることができる。

【0021】請求項4の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、請求項3の発明において、TD $\geq -4\%$ かつ MD $\leq -1\%$ なる関係を満たすものである。請求項4の発明におけるMDおよびTDも上記式(a)および(b)で表される。

【0022】請求項4の発明において、TD $\geq -4\%$ かつ MD $\leq -1\%$ とするのは、乾燥中にフィルムに作用する力を小さくすることによって、最終製品であるセルロースエステルフィルムの残留応力を小さくし、これによりたとえば高温、高湿といった環境下での寸法安定性を向上させるためである。

【0023】請求項5の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、請求項3または4の発明において、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの間の段階の残留溶媒量が 30 質量%以下の領域におけるフィルムの搬送方向の伸縮率をMD1とすると、MD1 $\leq -1\%$ とするものである。

【0024】請求項5の発明において、残留溶媒量は次の式で表される。

【0025】

残留溶媒量 (質量%) = { (A - B) / B } $\times 100$

ここで、Aはフィルムの任意の時点での質量、BはAのフィルムを 110°C で3時間乾燥させたさいの質量である。この明細書において、残留溶媒量とは、上記式で表されるものを意味する。

【0026】また、請求項5の発明において、MD1は次の式で表される。

【0027】

残留溶媒量 (質量%) = { (A - B) / B } $\times 100$... (c)

域では比較的高温 (100°C 以上) で行われる。最終製品であるセルロースエステルフィルムの寸法安定性は、残留溶媒量 30 質量%以下の領域での搬送方向の伸縮率に大きな影響を受けるので、この領域でのフィルムの搬送方向の伸縮率MD1をMD1 $\leq -1\%$ にすると、最終製品であるセルロースエステルフィルムの寸法安定性が向上する。

【0028】請求項6の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、請求項3、4または5の発明において、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階においてフィルムを幅方向に延伸する工程を少なくとも1つ含んでおり、フィルムを支持体から剥離した後最初に幅方向に延伸するまでの領域におけるフィルム*

$$TD1 \equiv (\text{延伸直前のフィルム幅} / \text{支持体からの剥離直前のフィルム幅} - 1) \times$$

$$100 [\%] \quad \dots (d)$$

請求項6の発明において、フィルムを支持体から剥離してから幅方向に延伸するまでの間のフィルムの幅方向の伸縮率をTD1とすると、 $TD1 \geq -6\%$ とするのは、最終製品であるセルロースエステルフィルムの平面性を向上させるためである。フィルムを幅方向に延伸するのは、最終製品であるセルロースエステルフィルムの搬送方向の厚さのむらをなくして平面性を向上させるためであるが、フィルムを支持体から剥離してから幅方向に延伸するまでの間のフィルムの幅方向の伸縮率TD1が $TD1 < -6\%$ であると、平面性向上の効果が得られない。

【0031】請求項1～6の発明において、MD、MD1お

$$TD2 \equiv (\text{延伸直後のフィルム幅} / \text{延伸直前のフィルム幅} - 1) \times 100 [\%]$$

$$\dots (e)$$

請求項7の発明において、フィルムの延伸工程での幅方向の延伸率を5%以下とするのは、最終製品であるセルロースエステルフィルムの分子配向軸（光学的遅相軸）の幅方向のばらつきをなくして光学特性を向上させるためである。延伸工程でのフィルムの幅方向の延伸率が5%を越えると、最終製品であるセルロースエステルフィルムの分子配向軸（光学的遅相軸）の幅方向のばらつきが大きくなる。

【0035】請求項8の発明によるセルロースエステルフィルムは、請求項1～7のうちのいずれかに記載の方法により製造されたものである。

【0036】請求項9の発明による偏光板は、請求項8記載のセルロースエステルフィルムからなる保護膜を有するものである。

【0037】

【発明の実施形態】以下、この発明の実施形態を、図面を参照して説明する。

【0038】まず、この発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法に使用する原料について、説明す

る。

【0039】ドープのベースをなすセルロースエステルは、リンターパルプ、ウッドパルプおよびケナフパルプの群から選ばれ、セルロースに無水酢酸、無水プロピオン酸または無水酪酸を常法により反応して得られるものであつてよい。なかでもセルロースの水酸基に対する全アシル基の置換度が2.5～3.0であるセルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートプロピオネートブチレートが好ましい。上記セル

*の幅方向の伸縮率をTD1とすると、 $TD1 \geq -6\%$ とするものである。

【0029】請求項6の発明において、TD1は次の式で表される。

【0030】

※および/またはTD、TD1は、乾燥条件およびフィルムに作用する張力を調整することによりコントロールされる。

【0032】請求項7の発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、請求項3～6のうちのいずれかの発明において、フィルムを支持体から剥離した後巻き取るまでの段階において、フィルムを幅方向に延伸する工程を含んでおり、この延伸工程での幅方向の延伸率を5%以下とするものである。

【0033】請求項7の発明における延伸率は、フィルムの幅方向の伸縮率TD2と等しく、次の式で表される。

【0034】

ロースエステルのアセチル基の置換度は、少なくとも1.5であることが好ましい。セルロースエステルのアシル基の置換度の測定は、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる。セルロースエステルの分子量は、数平均分子量として70,000～300,000、とくに80,000～200,000が、フィルムに成形した場合の機械的強度上好ましい。通常、セルロースエステルは反応後の水洗等処理後においてフレック状であり、その形状で使用されるが、粒径を0.05～2.0mmの粒状とすることにより溶媒への溶解を早めることができる。

【0040】セルロースエステルフィルム中には、通常、紫外線吸収剤が含まれる。紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の点から波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の点から波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましい。波長370nmでの透過率は好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下に抑えられる。上記紫外線吸収剤の具体例としては、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられ、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が特に好ましい。市販のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等がある。紫外線吸収剤は2種以上用いてもよい。紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、アルコール、メチレンクロ

ライド、酢酸メチル、ジオキソランなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから添加しても、直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステルの混合物中にディゾルバーやサンドミルでこれを分散し、この分散液をドープに添加する。紫外線吸収剤の使用量は、セルロースエステルに対し 0.5~20 質量%であってよく、好ましくは 0.6~5.0 質量%、より好ましくは 0.6~2.0 質量%である。

【0041】セルロースエステルフィルム中には、滑り性ないしは耐ブロッキング性や耐傷性の改善のためにマツト剤その他の微粒子が含まれる。このような微粒子の具体例としては、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子が挙げられる。なかでも二酸化ケイ素はフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。微粒子の 2 次粒子の平均粒径は好ましくは 0.01~1.0 μm で、その含有量はセルロースエステルに対して好ましくは 0.005~0.3 質量%である。二酸化ケイ素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下できるため好ましい。表面処理用の有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均粒径は、大きい方がマツト効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れる。微粒子の一次粒子の平均粒径は好ましくは 5~50 nm、より好ましくは 7~14 nm である。微粒子は、セルロースエステルフィルム中で通常凝集体として存在し、セルロースエステルフィルム表面に好ましくは 0.01~1.0 μm の凹凸を生成させる。市販の二酸化ケイ素の微粒子の例は、アエロジル (株) 製の AEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600 等であり、とくに AEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812 が好ましい。マツト剤は 2 種以上併用してもよい。

【0042】セルロースエステルフィルム中には、フタル酸エステル、リン酸エステルなどの可塑剤が含まれる。リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等、グリコール酸エステル系としては、トリ

アセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等が挙げられる。フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤がとくに好ましい。2 種類以上の可塑剤を併用してもよい。

【0043】つぎに上記原料を含むドープの調製方法について述べる。セルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中でフレーク状のセルロースエステルを攪拌しながら溶解してドープを形成する。溶解方法としては、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下の加熱下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加熱加圧して行う方法、特開平 9-95544 号、特開平 9-95557 号および特開平 9-95538 号の各公報に開示されているような冷却溶解法で行う方法、特開平 11-21379 号公報開示されているような高压で行う方法等がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。ドープ中のセルロースエステルの濃度は好ましくは 10~40 質量%、より好ましくは 15~30 質量%である。上述した添加剤のうち有機ポリマーをドープ中に含ませるには、予め有機溶媒に該ポリマーを溶解してから添加してもよいし、ドープに直接添加してもよい。この場合、ポリマーがドープ中で白濁したり、相分離したりしないようにする。

【0044】ドープの調製に使用する有機溶媒としては、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤の混合物が生産効率の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は良溶剤 70~98 質量%、貧溶剤 2~30 質量%である。良溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものをいい、貧溶剤とは、単独では溶解しないものをいう。セルロースエステルに対する良溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、塩化メチレン、ブロモプロパン等が挙げられる。なかでも酢酸メチル、アセトンまたは塩化メチレンが好ましいが、最近の環境問題から非塩素系の有機溶媒の方が好ましい。また、上記有機溶媒に、メタノール、エタノール、ブタノール等の低級アルコールを併用すると、セルロースエステルの有機溶媒への溶解性が向上したり、ドープ粘度が低減できるので好ましく、なかでも

沸点が低く、毒性の少ないエタノールがとくに好ましい。貧溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0045】次に、この発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法に使用される装置の一例について、図1を参照して説明する。

【0046】図1において、セルロースエステルフィルムの製造装置は、鏡面処理を施された表面を有する金属製エンドレスベルトからなる支持体(1)と、セルロースエステル(d)のドーブを支持体(1)上に流延するドーブ流延ダイ(2)と、支持体(1)の上下の移送経路の表裏両側にそれぞれ配され、かつ支持体(1)上に流延されたドーブを加熱乾燥してフィルム(F)を形成する加熱乾燥装置(3)(4)と、フィルム(F)を支持体(1)から剥離するウェブ剥離ロール(5)と、支持体(1)から剥離したフィルム(F)を乾燥させる乾燥装置(6)と、乾燥させられたフィルム(F)を巻き取るフィルム巻取装置(7)とよりなる。なお、支持体としては、金属製エンドレスベルトに代えて、金属製ドラムからなるものを用いてもよい。

【0047】乾燥装置(6)は、熱風吹き込み口(61)および同排出口(62)を有するハウジング(60)内に、複数の搬送ロール(63)が千鳥配置状に設けられたものである。乾燥装置(6)においては、フィルム(F)はハウジング(60)内を全ての搬送ロール(63)に掛けられて搬送され、その搬送中に、熱風吹き込み口(61)から吹き込まれる乾燥熱風により乾燥させられる。フィルム巻取装置(7)は、ハウジング(70)内に設けられた複数の搬送ロール(71)および1つの巻取ロール(72)を備えている。そして、乾燥装置(6)から送られてきたフィルム(F)は、ハウジング(70)内を全ての搬送ロール(71)に掛けられて搬送され、巻取ロール(72)に巻き取られる。

【0048】上記構成の製造装置を用いてのセルロースエステルフィルムの製造方法は次の通りである。

【0049】まず、セルロースエステル(d)のドーブを流延ダイ(2)から支持体(1)上に流延し、加熱乾燥装置(3)(4)により、残留溶媒量が10~200質量%となるまで乾燥させて支持体(1)上にフィルム(F)を形成する。ついで、支持体(1)上に形成されたフィルム(F)を、剥離ロール(5)により支持体(1)から剥離し、剥離したフィルム(F)を乾燥装置(6)のハウジング(60)内に送る。乾燥装置(6)では、フィルム(F)を複数の搬送ロール(63)に掛けてハウジング(60)内を搬送し、この搬送中に、熱風吹き込み口(61)から吹き込まれる乾燥熱風により乾燥させる。ついで、乾燥させられたフィルム(F)をフィルム巻取装置(7)に送り、複数の搬送ロール(71)に掛けて搬送した後、巻取ロール(72)に巻き取る。巻き取られるフィルム(F)の残留溶媒量は1質量%以下である。こうして、セルロースエステルフィルムが製造される。

【0050】そして、フィルム(F)を支持体(1)から剥離

した後巻き取るまでの間の段階において、フィルム(F)の搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ および/または $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ なる関係、ならびに $TD \geq -4\%$ でかつ $MD \leq -1\%$ なる関係を満たすとともに、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階の残留溶媒量が30質量%以下の領域におけるフィルム(F)の搬送方向の伸縮率MD1が-1%以下となるように、乾燥条件および搬送張力を調整する。

10 【0051】図2は、この発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法に使用される装置の他の例を示す。

【0052】図2に示す装置における図1に示す装置との相違点は、乾燥装置(6)(以下、第1乾燥装置という)と巻取装置(7)との間に、乾燥されたフィルム(F)の幅方向両側縁部を把持して、フィルム(F)幅を一定に保持、またはフィルム(F)を幅方向に延伸するテンタ装置(8)と、テンタ装置(8)により幅規制の行われたフィルム(F)をさらに乾燥させる第2の乾燥装置(9)とが、第1乾燥装置(6)側から設置されている。なお、図1に示すものと同一物には同一符号を付して重複する説明を省略する。

【0053】第2乾燥装置(9)は、熱風吹き込み口(91)および同排出口(92)を有するハウジング(90)内に、複数の搬送ロール(93)が千鳥配置状に設けられたものである。第2乾燥装置(9)においては、フィルム(F)はハウジング(90)内を全ての搬送ロール(93)に掛けられて搬送され、その搬送中に、熱風吹き込み口(91)から吹き込まれる乾燥熱風により乾燥させられる。

30 【0054】上記構成の製造装置を用いてのセルロースエステルフィルムの製造方法は次の通りである。

【0055】支持体(1)上にダイ(2)からドーブを流延してから第1乾燥装置(6)により乾燥させるまでは、図1に示す装置と同様に行われる。但し、第1乾燥装置(6)では、フィルム(F)は残留溶媒量が5~80質量%となるまで乾燥させられる。

【0056】第1乾燥装置(6)において乾燥させられたフィルム(F)をテンタ装置(8)に送り、ここでフィルム(F)の幅方向両側縁部を把持して、フィルム(F)の幅を一定に保持、またはフィルム(F)を幅方向に延伸するとともに、加熱乾燥させる。テンタ装置(8)での延伸率(フィルム(F)の幅方向の伸縮率TD2)は5%以下とする。テンタ装置(8)を通過したフィルム(F)の残留溶媒量は3~50質量%であることが好ましい。

【0057】ついで、幅規制の行われたフィルム(F)を第2乾燥装置(9)のハウジング(90)内に送り、フィルム(F)を複数の搬送ロール(93)に掛けてハウジング(90)内を搬送し、この搬送中に、熱風吹き込み口(91)から吹き込まれる乾燥熱風により乾燥させる。ついで、フィルム(F)をフィルム巻取装置(7)に送り、複数の搬送ロール(7

1)に掛けて搬送した後、巻取ロール(72)に巻き取る。巻き取られるフィルム(F)の残留溶媒量は1質量%以下である。こうして、セルロースエステルフィルム(F)が製造される。

【0058】そして、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階において、搬送方向の伸縮率(%)をMD、同じく幅方向の伸縮率(%)をTDとすると、 $-4\% \leq MD - TD \leq 4\%$ および/または $-6\% \leq MD + TD \leq 6\%$ なる関係、ならびに $TD \geq -4\%$ でかつ $MD \leq -1\%$ なる関係を満たすとともに、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階の残留溶媒量が30質量%以下の領域におけるフィルムの搬送方向の伸縮率MD1が -1% 以下となり、しかもフィルム(F)を支持体(1)から剥離した後テンタ装置(8)により幅方向に延伸するまでの間の領域におけるフィルムの幅方向の伸縮率TD1が -6% 以下となるように、乾燥条件、搬送張力および延伸条件を調整する。

【0059】図2に示す装置においては、1つのテンタ装置(8)が第1乾燥装置(6)と第2乾燥装置(9)との間に設置されているが、テンタ装置の数および設置場所は、適宜変更可能である。

【0060】以下、この発明の具体的実施例を比較例とともに説明する。なお、全ての実施例および比較例は図2に示す装置を用いて行ったものである。

【0061】実施例1～4および比較例1

セルローストリアセテート100重量部とメチレンクロライド500重量部とを用いてドープを調製した。そして、得られたドープを、乾燥後巻取時の膜厚が $80\mu\text{m}$ になるように調整した流量でダイ(2)から吐出して支持体(1)上に流延するとともに、加熱乾燥装置(3)(4)により残留溶媒量が10～200質量%となるまで乾燥させて支持体(1)上にフィルム(F)を形成した。ついで、支持体(1)上に形成されたフィルム(F)を、剥離ロール(5)により支持体(1)から剥離し、剥離したフィルム(F)を第1乾燥装置(6)において乾燥させた後、乾燥させられたフィルム(F)をテンタ装置(8)に送り、ここでフィルム(F)の幅方向両側縁部を把持して、フィルム(F)の幅を一定に保持、またはフィルム(F)を幅方向に延伸するとともに、さらに加熱乾燥させた。ついで、幅規制の行われたフィルム(F)を第2乾燥装置(9)において残留溶媒量が1質量%以下となるまで乾燥させた。最後に、乾燥させられたフィルム(F)をフィルム巻取装置(7)に送り、巻取ロール(72)に巻き取った。こうして、膜厚 $80\mu\text{m}$ のセルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0062】このとき、乾燥条件、搬送張力およびテンタ装置(8)での延伸率を調整することにより、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階におけるフィルム(F)の搬送方向の伸縮率MD $\{ \equiv (\text{巻取時点でのフィルム搬送速度} / \text{支持体上でのフィルム搬送速度} - 1) \times 100 \}$ [%]、同じく幅方向の伸縮率TD

$\{ \equiv (\text{巻取時点でのフィルム幅} / \text{支持体からの剥離直前のフィルム幅} - 1) \times 100 \}$ [%]を種々変化させた。

【0063】そして、製造されたセルローストリアセテートフィルムの面内レターデーションR0および深さ方向レターデーションRtを王子計測機器(株)製の自動複屈折計KOBLA 21ADHにより測定した。また、製造されたセルローストリアセテートフィルムの搬送方向および幅方向の寸法安定性を次の方法で調べた。すなわち、セルローストリアセテートフィルムから搬送方向および幅方向に沿うように100mm角の試料を切り出し、試料の縦横の寸法を顕微鏡により1/1000mmまで測定した後、試料を温度80℃、相対湿度(RH)90%の雰囲気中に50時間放置した。ついで、試料を温度23℃、相対湿度(RH)55%の雰囲気中に8時間放置した後、試料の縦横の寸法を顕微鏡により1/1000mmまで測定し、所定雰囲気中への放置の前後における寸法値の比 $\{ (L1 - L2) / L1 \times 100 \}$ [%]を求めた。ここで、L1は放置前の寸法値であり、L2は放置後の寸法値である。

【0064】実施例1～4および比較例1の結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

	搬送方向伸縮率 MD(%)	幅方向伸縮率 TD(%)	MD-TD	面内レタード シオンR0(nm)	深さ方向レタード シオンRt(nm)	寸法安定性(%)	
						搬送方向	幅方向
実施例 1	-2	-5	3	1.9	45	-0.1	0.3
実施例 2	-0.5	-5	4.5	3.0	53	-0.3	0.3
実施例 3	-1.5	-4	2.5	1.6	53	-0.2	0.2
実施例 4	-2	-3	1	0.7	55	-0.05	0.1
比較例 1	-0.5	-6	5.5	3.7	48	-0.3	0.4

* 【0066】 実施例 5 および 比較例 2

上記実施例 1～4 および 比較例 1 と同様にして膜厚 80 μm のセルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0067】このとき、乾燥条件、搬送張力およびテンタ装置(8)での延伸率を調整することにより、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階における残留溶媒量が 30 質量%を越える領域におけるフィルム(F)の搬送方向の伸縮率MD2 { \equiv (残留溶媒量 30 質量%の時点でのフィルム搬送速度/支持体上でのフィルム搬送速度-1) \times 100} [%]、同じく残留溶媒量 30 質量%以下の領域でのフィルム(F)の搬送方向の伸縮率MD1 { \equiv (巻取時点でのフィルム搬送速度/残留溶媒量が 30 質量%の時点でのフィルム搬送速度-1) \times 100} [%]、およびフィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階におけるフィルム(F)の幅方向の伸縮率TD { \equiv (巻取時点でのフィルム幅/支持体からの剥離直前のフィルム幅-1) \times 100} [%] を種々変化させた。

【0068】そして、製造されたセルローストリアセテートフィルムの搬送方向の寸法安定性を、上記実施例 1～4 および 比較例 1 と同様な方法で調べた。

【0069】実施例 5 および 比較例 2 の結果を表 2 に示す。

【0070】

【表 2】

30

*

	搬送方向伸縮率(%)		MD2+MD1	幅方向伸縮率 TD(%)
	残溶30%以上MD2	残溶30%以下MD1		
実施例 5	-0.5	-1.5	-2.0	-3.5
比較例 2	-1.5	-0.5	-2.0	-3.5

【0071】 実施例 6 および 比較例 3

上記実施例 1～4 および 比較例 1 と同様にして膜厚 80 μm のセルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0072】このとき、乾燥条件、搬送張力およびテンタ装置(8)での延伸率を調整することにより、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後巻き取るまでの間の段階におけるフィルム(F)の搬送方向の伸縮率MD { \equiv (巻取時点でのフィルム搬送速度/支持体上でのフィルム搬送速度-1) \times 100} [%]、フィルム(F)を支持体(1)から剥離した後テンタ装置(8)に送り込まれるまでの段階におけるフィルム(F)の幅方向の伸縮率TD1 { \equiv (延伸

直前のフィルム幅/支持体からの剥離直前のフィルム幅-1) \times 100} [%]、テンタ装置(8)による延伸率、すなわちテンタ装置(8)の直前および直後でのフィルム(F)の幅方向の伸縮率TD2 { \equiv (延伸直後のフィルム幅/延伸直前のフィルム幅-1) \times 100} [%]、ならびにテンタ装置(8)を出た後巻き取るまでの間の段階における幅方向の伸縮率TD3 { \equiv (巻取時点でのフィルム幅/延伸直後のフィルム幅-1) \times 100} [%] を種々変化させた。

【0073】そして、製造されたセルローストリアセテートフィルムの配向角を王子計測機器(株)製の自動複

50

屈折計KOBLA 21ADHにより測定した。また、製造されたセルローストリアセテートフィルムの平面性を次の方法で調べた。すなわち、(株)キーエンス製のレーザフォーカス変位計LT-8010によりフィルムの膜厚を測定し、最大膜厚と最小膜厚との差を求めた。

*

※【0074】実施例6および比較例3の結果を表3に示す。

【0075】

【表3】

	搬送方向伸縮率 MD(%)	幅方向伸縮率(%)			TD1+TD2+TD3	平面性(μ m)	配向角 (度)
		テンタまでTD1	テンタ延伸TD2	テンタ後TD3			
実施例6	-2	-4	3	-0.5	-1.5	0.3	± 5
比較例3	-2	-7	6	-0.5	-1.5	1.2	± 25

【0076】

【0077】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、製造されたセルロースエステルフィルムの面内レターデーションを小さくすることにより、偏光性能を向上させることができる。

【0078】請求項2の発明によれば、製造されたセルロースエステルフィルムの深さ方向レターデーションを大きくすることができ、所望の光学特性を得ることができる。

【0079】請求項3の発明によれば、製造されたフィルムの面内レターデーションを小さくして偏光性能を向上させることができるとともに、深さ方向レターデシ※

※ ヨンを大きくして所望の光学特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による方法を実施する装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】この発明による方法を実施する装置の他の例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

(1)：支持体

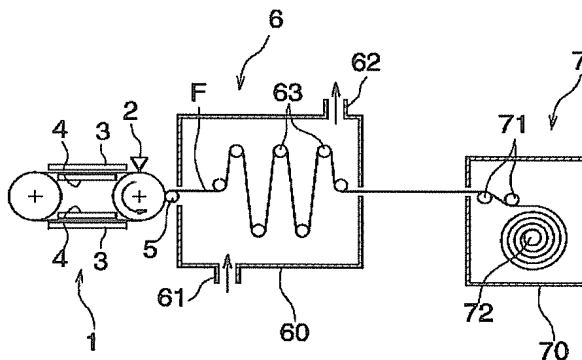
(6)(9)：乾燥装置

20 (7)：フィルム巻取装置

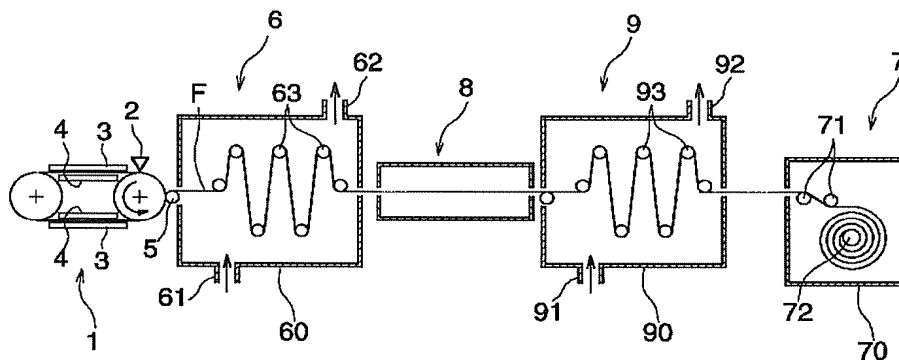
(8)：テンタ装置

(F)：フィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード ⁷ (参考)
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
C 0 8 L	1:10	C 0 8 L	1:10

F ターム (参考) 2H049 BA02 BB13 BB33 BC03 BC09
 BC22
 4F071 AA09 AF21Y AG34 AH19
 BA02 BA03 BB02 BC01
 4F205 AA01 AG01 AH73 AR01 GA07
 GB02 GC07 GN24